First Hit

Generate Collection Print

L8: Entry 71 of 82

File: JPAB

Mar 31, 2000

PUB-NO: JP02000091180A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000091180 A

TITLE: SUPER-CRITICAL DRYING DEVICE AND METHOD

PUBN-DATE: March 31, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

IKUTSU, HIDEO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NIPPON TELEGR & TELEPH CORP

APPL~NO: JP10254835

APPL-DATE: September 9, 1998

INT-CL (IPC): $\underline{H01} \ \underline{L} \ \underline{21}/\underline{027}$

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a super-critical drying device and method which enhances an efficiency of drying (super-critical drying) with a super-critical liquid, and provides superior patterns without an inclination of the patterns in the drying of the resist patterns, and also avoids swelling of the resist patterns, and enables to form fine patterns.

SOLUTION: This super-critical dryer has a reaction chamber 1 for retaining a substrate 2, and a gas bomb 3 of liquified carbon dioxide for supplying a desirable gas to the reaction chamber 1. In this case, a means for leading a liquid to be a super-critical fluid (liquified carbon dioxide) or a super-critical fluid to the reaction chamber 1 is constituted by the gas bomb 3, a pump 4, a heater 5, and a cooler 6. Further, pressure regulator 8 for regulating a pressure of the reaction chamber 1 and a temperature regulator 8a for regulating a temperature of the reaction chamber 1 are provided.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(II)特許出願公開番号 特開2000-91180

(P2000-91180A) (43)公開日 平成12年3月31日(2000.3.31)

(51) Int.CL.7

識別記号

FΙ

テーマコード(参考)

H01L 21/027

H01L 21/30

569F 5F046

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平10-254835

(22)出顧日

平成10年9月9日(1998.9.9)

(71)出廣人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区大手町二丁目3番1号

(72)発明者 生津 英夫

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本

電信電話株式会社内

(74)代理人 100068353

四 i

弁理士 中村 純之助 (外2名)

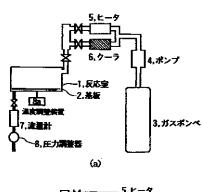
Fターム(参考) 5F046 LA13 LA19

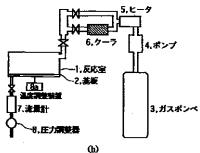
(54) 【発明の名称】 超臨界乾燥装置および方法

(57)【要約】

【課題】 超臨界液体による乾燥 (超臨界乾燥) の乾燥効率を高めるとともに、レジストパターンの乾燥において、パターン倒れもなく良好なパターンを提供することができ、またレジストパターンの膨れを回避し、微細なパターン形成を可能とする超臨界乾燥装置および方法を提供することを目的とする。

【解決手段】基板2を保持する反応室1と、反応室1に 所望のガスを供給する液化二酸化炭素のガスボンベ3と を有する超臨界乾燥装置において、ガスボンベ3、ポン プ4、ヒター5およびクーラ6とにより、超臨界流体と なるべき液体(液化二酸化炭素)または超臨界流体を反 応室1に導入する手段を構成し、さらに、反応室1の圧 力を調整する圧力調整器8と、反応室1の温度を調整す る温度調整装置8 aを設ける。





【特許請求の範囲】

【請求項1】反応室内の水分を除去しながら超臨界流体 を導入し、あるいは上記反応室内の水分を除去した後上 記超臨界流体を導入し、液体に浸された材料の乾燥を行 う手段を有することを特徴とする超臨界乾燥装置。

【請求項2】基板を保持し加温加圧容器である上記反応 室と、上記反応室に所望のガスを供給するガスボンベと を有する超臨界乾燥装置において、上記ガスをポンプに より上記反応室の内部に圧送して、上記超臨界流体とな るべき液体または上記超臨界流体を導入する手段と、上 10 記反応室の圧力を調整する圧力調整器とを有し、上記基 板の乾燥を行うことを特徴とする請求項1に記載の超臨 界乾燥装置。

【請求項3】上記反応室に薬液を導入する薬液供給装置 が接続されることを特徴とする請求項1または請求項2 に記載の超臨界乾燥装置。

【請求項4】上記超臨界流体となるべき液体または超臨 界流体が上記反応室の上部から導入され、下部から排出 される構造を有することを特徴とする請求項1乃至3の いずれかに記載の超臨界乾燥装置。

【請求項5】上記超臨界流体となるべき液体または超臨 界流体を導入する手段、上記反応室の少なくとも一方 を、窒素ガスにより洗浄する手段を有していることを特 徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の超臨界乾燥 装置。

【請求項6】上記反応室がテフロンにより内面被覆され ていることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記 載の超臨界乾燥装置。

【請求項7】反応室内の水分を除去しながら超臨界流体 を導入し、あるいは上記反応室内の水分を除去した後上 30 記超臨界流体を導入し、液体に浸された材料の乾燥を行 うことを特徴とする超臨界乾燥方法。

【請求項8】基板が保持された上記反応室内にリンス液 を導入する工程と、所望のガスを液化した液体をポンプ により上記反応室内に導入して上記液体により上記リン ス液を置換する工程と、上記ガスを超臨界流体にして上 記反応室内に導入して上記超臨界流体により上記液体を 置換する工程と、上記超臨界流体を排出する工程を少な くとも含むことを特徴とする請求項7に記載の超臨界乾 燥方法。

【請求項9】基板が保持された上記反応室内にリンス液 を導入する工程と、所望のガスをポンプにより上記反応 室内に圧送して上記反応室内の上記ガスを液体にして上 記液体により上記リンス液を置換する工程と、上記ガス を超臨界流体として上記反応室内に導入して上記超臨界 流体により上記液体を置換する工程と、上記超臨界流体 を排出する工程を少なくとも含むことを特徴とする請求 項7に記載の超臨界乾燥方法。

【請求項10】上記リンス液、上記液体または上記超臨

ることを特徴とする請求項7乃至9のいずれかに記載の 超臨界乾燥方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体基板の洗 浄、エッチングもしくは微細パターンを形成するための 現像工程における超臨界乾燥装置および方法に関するも のである。

[0002]

【従来の技術】近年MOSLSIの大規模化に伴い、L SI製造におけるパターンの微細化が推進されている。 そして、今や100nmを切るパターンが形成されるに 至っている。そのため、結果的にアスペクト比(高さ/ 幅)の大きなパターンが形成されるようになってきてい る。このようなパターンは、エッチングを施した後洗 浄、リンス洗浄(水洗)、乾燥を経て形成される。— 方、基板の加工マスクとしてのレジストパターンも必然 的に高アスペクト比になる。レジストとは、露光により 分子量、分子構造が変化し、その結果現像液に浸すこと 20 より露光/未露光部の溶解速度差でパターン化できる高 分子薄膜のことである。この場合も現像後リンス液の処 理を経て乾燥が行われる。このような微細パターン形成 における乾燥時の大きな問題点として、パターン倒れが ある。これは図7のようなリンス液の乾燥時に生じるも ので、高アスペクト比のパターン10ではより顕著にな る。この現象は、図8のような、基板の乾燥時にパター ン10間に残ったリンス液11と外部の空気13との圧 力差により働く曲げ力(毛細管力)12によるものであ る。そしてこの毛細管力12はリンス液11の、パター ン10間での気液界面で生じる表面張力に依存すること が報告されている(アプライド・フィジックス・レター ズ、66巻、2655-2657頁、1995年)。こ の毛細管力12は、レジストパターンを倒すだけでな く、シリコン等のパターン10をも歪める力を有するた め、このリンス液11の表面張力の問題は重要となって いる。この問題の解決は、表面張力の小さなリンス液を 用いて乾燥すれば良い。例えば、水の表面張力は約72 dyn/cmだが、メタノールでは約23dyn/cm になり、水からの乾燥よりも水をメタノール置換した後 40 の乾燥の方が、倒れの程度は抑えられる。さらには20 dyn/cm以下の表面張力を持つパーフロロカーボン の使用はより効果的であるが、ある程度の表面張力をも つため低減には効果的だが完全な問題解決とはならな い。完全な表面張力問題の解決は、リンス液を表面張力 がゼロである液体にする、もしくはリンス液を表面張力 がゼロの液体で置換し乾燥することである。表面張力が ゼロの液体とは、超臨界流体である。超臨界流体は、液 体に近い溶解力をもつが張力、粘度は気体に近い性質を 示すもので、気体の状態を持った液体と言える。その結 界流体を上記反応室の上部から導入し、下部から排出す 50 果、気液界面を形成しないため表面張力はゼロになる。

従って、超臨界状態で乾燥すれば表面張力の概念はなく なるため、パターン倒れは全く生じないことになる。通 常、二酸化炭素は低い臨界点(7.3MPa、31℃) であるとともに化学的に安定であるため、超臨界流体と して既に生物試料観察用試料乾燥に用いられている。

【0003】超臨界乾燥は、通常は液化された二酸化炭 素を導入し、加熱して臨界点以上の温度、圧力条件とし た後、超臨界となった流体を放出した後、減圧して乾燥 させるものである。

【0004】これまで市販されている、もしくは作られ 10 てきた超臨界乾燥装置は、図6に示すように、基板2を 保持する反応室1に二酸化炭素のガスボンベ3が接続さ れた簡単なもの、もしくは単に反応室1内にドライアイ スを導入し、加熱するだけの簡単なものである。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このよ うな従来の超臨界乾燥装置を使って乾燥を行った場合、 表面張力のために乾燥効率が低下する問題があった。さ らには、このような装置でレジストパターンを乾燥した 場合にはパターンが膨れる現象が生じ、レジストパター 20 ンの乾燥に超臨界液体が使用できない問題が生じてい た。

【0006】本発明は上述の課題を解決するためになさ れたもので、超臨界液体による乾燥(超臨界乾燥)の乾 燥効率を高めるとともに、レジストパターンの乾燥にお いて、パターン倒れもなく良好なパターンを提供するこ とができ、またレジストパターンの膨れを回避し、微細 なパターン形成を可能とする超臨界乾燥装置および方法 を提供することを目的とする。

[0007]

【課題を解決するための手段】この目的を達成するた め、本発明においては、反応室内の水分を除去しながら 超臨界流体を導入し、あるいは上記反応室内の水分を除 去した後上記超臨界流体を導入し、液体に浸された材料 の乾燥を行う手段を設ける。

【0008】また、基板を保持し加温加圧容器である反 応室と、所望のガスを供給するガスボンベとを有する超 臨界乾燥装置において、上記ガスをポンプにより上記反 応室の内部に圧送して、超臨界流体となるべき液体また は超臨界流体を導入する手段と、上記反応室の圧力を調 40 整する圧力調整器とを有し、上記基板の乾燥を行う。

【0009】また、上記反応室に薬液を導入する薬液供 給装置を接続する。

【0010】また、上記超臨界流体となるべき液体また は超臨界流体が上記反応室の上部から導入され、下部か ら排出される構造を設ける。

【0011】また、上記超臨界流体となるべき液体また は超臨界流体を導入する手段、上記反応室の少なくとも 一方を、窒素ガスにより洗浄する手段を設ける。

覆する。

【0013】また、反応室内の水分を除去しながら超臨 界流体を導入し、あるいは上記反応室内の水分を除去し た後上記超臨界流体を導入し、液体に浸された材料の乾 燥を行う。

4

【0014】また、基板が保持された反応室内にリンス 液を導入する工程と、所望のガスを液化した液体をポン プにより上記反応室内に導入して上記液体により上記リ ンス液を置換する工程と、上記ガスを超臨界流体にして 上記反応室内に導入して上記超臨界流体により上記液体 を置換する工程と、上記超臨界流体を排出する工程を少 なくとも設ける。

【0015】また、基板が保持された反応室内にリンス 液を導入する工程と、所望のガスをポンプにより上記反 応室内に圧送して上記反応室内の上記ガスを液体にして 上記液体により上記リンス液を置換する工程と、上記ガ スを超臨界流体として上記反応室内に導入して上記超臨 界流体により上記液体を置換する工程と、上記超臨界流 体を排出する工程を少なくとも設ける。

【0016】また、上記リンス液、上記液体または上記 超臨界流体を上記反応室の上部から導入し、下部から排 出する。

[0017]

【発明の実施の形態】先に述べた、これまでの超臨界乾 燥での問題点は、超臨界流体となるガス(多くは二酸化 炭素) 以外の成分が反応槽内に存在するために生じる。 例えば、僅かにでも反応室内にリンス液(通常はアルコ ールが用いられる) が残っていると加圧された二酸化炭 素がリンス液体を取り込んで試料上を拡散するので、残 30 ったリンス液の表面張力が乾燥時に作用することにな る。従って、リンス液を超臨界流体で完全に置換するこ とが必須となる。

【0018】さらには、特に被乾燥材がレジストパター ンのような高分子材料の場合には、反応室内に水分が吸 着していると、リンス液と同様に水が加圧された二酸化 炭素に取り込まれ、高分子材料内を拡散して内部に保持 される。この時水には二酸化炭素が含まれるため、減圧 時に水内すなわち、高分子材料内から二酸化炭素ガスが 放出され、その結果高分子材料が膨れることになる。図 9は、反応室から放出された二酸化炭素30L中の水分 量とレジスト膜の膜厚増加との関係を示している。水分 量が多くなるほど、レジスト膜の膜厚が増加することが わかる。また、膜厚増加は1 nm以下に抑えなければな らないことから、少なくとも水分量は1mg以下に抑制 しなければならないことがわかる。水が高分子内に入り 込んだことは、熱脱離分析(サーマルデソープションス ペクトロスコピー: TDS) からの測定結果からも示さ れている。

【0019】そこで、上記問題を解決するためには、反 【0012】また、上記反応室をテフロンにより内面被 50 応室内にリンス液や水分を残存させなければ良い。しか しながら、従来の超臨界乾燥装置では、ある程度冷えた 反応室内に試料を入れ、液化二酸化炭素 (Liq-CO 2)を導入する仕組みになっている。反応室内壁が冷え ていなければ二酸化炭素は液体状態で直接ボンベから導 入できない。このため、冷えた反応室内には水分が吸着 しやすく、反応室内に水分が吸着することを回避するこ とは不可能であった。

【0020】さらには、液化二酸化炭素内には水分が少なからず含有されており、反応室内部を冷やさなくとも 完全に水分の影響を抑えることは困難であった。

【0021】この水分吸着の問題は、既に超臨界状態と なった超臨界二酸化炭素(SC-CO2)をヒーターを 経由したポンプ圧送により反応室に導入すれば良い。こ の場合、反応室は臨界温度(31℃)以上に反応室温度 を上げてあるので、反応室内に水分が吸着する可能性は 少ない。加えて、超臨界二酸化炭素は水の溶解度が液化 二酸化炭素に比べて著しく低い。従って、超臨界二酸化 炭素導入により反応室内の水の混入を抑制することがで きる。実際、パターン形成されていないレジスト薄膜を 超臨界二酸化炭素で処理した場合には、薄膜の膜厚増は 20 1 nm以下で殆どゼロであった。しかしながら、単にリ ンス液に浸された基板上に超臨界二酸化炭素を導入して も、超臨界二酸化炭素はリンス液に対しても溶解性が低 いために置換ができず、リンス液を残した状態での乾燥 (リンス液の表面張力が影響された乾燥) がなされてし まう。

【0022】従って、完全に上記問題を解決するためには、リンス液および超臨界流体との相溶性がある液体でリンス液の置換を行い、この後超臨界流体で相溶性液体を置換すれば良い。リンス液および超臨界流体との相溶 30性がある最も適した液体とは、すなわち液化二酸化炭素である。

【0023】液化二酸化炭素の反応室内への導入は、ボ ンべから直接供給しても良いが、ガス状態で二酸化炭素 を加圧して導入し、反応室内で液化させる方法が適して いる。これは、反応槽内を冷やさずに、液化二酸化炭素 を導入できるためである。例えば、反応室が20℃であ れば、6MPa程度で二酸化炭素は液化する。液化状態 を保つ圧力を圧力調整器を使いながら保持し、この状態 でリンス液の排出、置換を行う。圧力調整器は、自動圧 40 力弁を有するものであれば、特に限定されるものではな い。この後超臨界二酸化炭素を供給しながら反応室を3 2℃まで加温して超臨界状態にし、排出、置換を繰り返 す。最終的に超臨界二酸化炭素の供給を止め、排出して 乾燥を完了する。この工程を行うためには、液化二酸化 炭素および超臨界二酸化炭素をポンプで圧送する仕組み が不可欠となる。ポンプで圧送しながら液化二酸化炭素 を反応室に導入すれば、

(1)既に臨界点圧力になっているため、短時間の加温 のみで超臨界状態になる (2) 反応室を冷やす必要はないため水が付着する確率 が低い

という利点を生む。

【0024】上述のように、上記反応室内の水分を除去した後(あるいは上記反応室内の水分を除去しながらでもよい)上記超臨界流体を導入し、液体に浸された材料の乾燥を行う手段を用いることにより、材料の乾燥が可能となる。

【0025】図1は本発明に係る超臨界乾燥装置の第1 10 の実施の形態を示す構成図である。

【0026】図1(a)に示すように、基板2を保持する反応室1と、反応室1に所望のガスを供給する液化二酸化炭素のガスボンベ3とを有し、ガスボンベ3、ポンプ4、ヒータ5およびクーラ6とにより、超臨界流体となるべき液体(液化二酸化炭素)または超臨界流体(超臨界二酸化炭素)を反応室1に導入する手段を構成している。さらに、反応室1の圧力を調整する圧力調整器8と、反応室1の温度を調整する温度調整装置8aを有している。

0 【0027】図2は本発明に係る超臨界乾燥装置の第2 の実施の形態を示す構成図で、図1のクーラ6を省略している。

【0028】図3は本発明に係る超臨界乾燥装置の第3の実施の形態を示す構成図で、図1の構成にリンス液、現像液等の薬液供給装置9が追加されている。

【0029】図4は本発明に係る超臨界乾燥装置の第4の実施の形態を示す構成図で、図3のクーラ6を省略している。

【0030】このような装置を用い、上述した操作を行うことにより、反応室1に液化二酸化炭素あるいは超臨界二酸化炭素を順次導入、置換を行い効率的な水分あるいはリンス液の超臨界流体への置換を行うことができる。そして、この置換した状態で、減圧すれば、良好な乾燥を行うことが可能となる。液化二酸化炭素はヒーラ6で冷却することにより、超臨界二酸化炭素はヒータ5で加熱することにより、より効率的に反応室1への導入ができる。図1(b)のようにヒータ5で処理した超臨界二酸化炭素をクーラ6で冷却して液化二酸化炭素としてもより効果的である。また、図2に示す第2の実施の形態のように、導入口を1本にして単に反応室1の温度を温度調整装置8aにより変化させて、超臨界二酸化炭素を圧縮して液化二酸化炭素に変えることも、時間的効率はやや劣るものの、同様の効果を上げることができ

【0031】液化二酸化炭素を使用した場合に問題となる内部吸着する水をさらに抑制するには、以下の方法を併用すれば、その抑制効果は倍増する。

【0032】先ず、第一の方法は、試料(基板2)をリンス液が満たされた状態の反応室1に導入する、あるい 60 は乾燥すべき試料形態を反応室1内で行うことである。

乾燥すべき試料形態を反応室1内で行うとは、例えばレジストパターンであれば、現像工程を反応室1内で行うことである。試料を反応室1内に設置した後、現像液、リンス液を順次反応室1内に導入し、最終的にリンス液で反応室1が充満した状態で停止する。この後加圧した二酸化炭素を導入して乾燥工程に入る。こうすれば、反応室1の内壁に水分が吸着していてもリンス液に溶け込み、リンス液とともに排出されることになる。従って、反応室1の内部が超臨界状態になった時には水分は存在しないことになる。また、このようにすれば、超臨界乾 10燥前にリンス液が乾いてしまう問題も回避される。装置構成としては、図3(a)、(b)および図4のようになる。図3および図4では薬液供給装置は1つであるが、これに限定されるものではなく、必要な数の薬液供給装置を接続することができる。

【0033】第二の方法は、水分を溶解した液化二酸化炭素を超臨界二酸化炭素で押し流せる反応室1の構造にすることである。最も効率的には、図5に示すように上部から下部への液体、流体を流せば良い。従来の装置でなされている側部からの供給、排出では十分な置換(例20えば上部面に付着した液化二酸化炭素の置換)はできない。さらには、細孔を有した板(細孔板14)を基板2上に設置し、より均等に液体、流体を流れるようにすれば、いっそう効果的である。この場合、基板2は縦、横どちらの置き方でも同様の効果を上げることができる。押し流し構造において、基板2の置き方は横(図5(a))、縦(図5(b))どちらでも同様の効果をあ

【0034】さらには、反応室1の内壁を水分をはじく作用があるテフロンで被覆すれば、水分の吸着を完全に 30 抑制できる。また、未使用時には窒素を液化二酸化炭素が流れる配管内、反応室1内の少なくとも一方に流しておくことも、水分吸着抑制に効果がある。この場合、窒素の導入口は、ガスボンベーボンプ間、ボンプーヒータ/クーラ間、反応室1のいずれからでも良く、要は配管、反応室1が水分の混入しにくいように窒素で満たされていればよい。

げることができる。

【0035】以上述べたように、基板2を保持する反応室1をリンス液で満たし、先ず液化二酸化炭素でリンス液を置換する。液化二酸化炭素をボンプ圧送すれば反応 40室1の温度は室温で良く、これは反応室1内で現像工程を行う上でも現像速度が安定するため、好都合である。この後超臨界二酸化炭素を反応室1に導入して液化二酸化炭素を置換するとともに圧力を7.3MPa以上にし、さらに反応室1の温度を31℃以上に上げて反応室1内部を完全に超臨界状態とする。液化二酸化炭素を残したまま加温、加圧すると、含まれている水分が膜膨れを引き起こしてしまうため、超臨界二酸化炭素で完全に置換することが必須である。この後、大気圧まで減圧することにより乾燥を終了させる。減圧速度は、流量計750

により調整し、0.5~2L/min程度が好ましい。 【0036】次に、本発明に係る超臨界乾燥方法の第1 の実施の形態を示す。

【0037】公知のリソグラフィ手法によりパターン化 されたマスクを有するシリコン基板を水酸化カリウム水 溶液を用いてエッチングを施してマスクのパターンをシ リコン基板に転写し、水洗を行った。水洗して乾燥して いない基板2を、エタノールで満たされた反応室1内に 導入し、蓋を締めて密閉した。この後、反応室1の温度 を10℃以下に下げて二酸化炭素を液化二酸化炭素とし て供給して、エタノールを洗浄排出した。この後超臨界 二酸化炭素を供給して液化二酸化炭素を十分置換すると ともに、圧力を8MPa、温度を35℃にして完全な超 臨界状態にした。この後温度を35℃に保ったまま超臨 界二酸化炭素を1L/minの速度で放出してパターン 化されたシリコン基板の乾燥を終えた。この結果、パタ ーン倒れのない良好な微細シリコンパターンを得た。 【0038】また、本発明に係る超臨界乾燥方法の第2 の実施の形態を示す。

【0039】公知のリソグラフィ手法により露光を施し たZEP-520からなる電子線レジスト薄膜を有する 基板2を反応室1に導入し、密閉した。この後、室温 (23℃)下でキシレンを導入して現像を、続いて2-プロパノールを導入してリンスを行った。リンス液の2 ープロパノールが満たされている状態で、ポンプ4で圧 送され、10℃のクーラー6を通して供給された二酸化 炭素を7.5MPaの圧力に調整して液化二酸化炭素と して供給しながら、2-プロパノールを置換、排出し た。液化二酸化炭素により2-プロパノールを十分置換 した後、温度を35℃に上げて超臨界状態にして乾燥し た場合にはレジスト薄膜が5 nm以上膨れた。一方、超 臨界二酸化炭素を供給して液化二酸化炭素を十分置換す るとともに、圧力を7.5MPa、温度を35℃にして 完全な超臨界状態にした。この後温度を35℃に保った まま二酸化炭素ガスを O. 5 L/minの速度で放出し てレジストパターンを得るとともに乾燥を行った。この 結果、パターン倒れが無くなるとともに、レジスト薄膜 膨れは全くない良好な微細パターンを得ることができ

40 【0040】本実施の形態において、リンス液として用いたエタノールや2ープロパノールはこれに限定されるものではなく、レジスト薄膜もこれに限定されるものではなく一般の高分子材料が適用される。さらには、超臨界状態とする圧力、温度も7.5や8MPa、35℃に限定されるものではなく、要は超臨界状態を満足する温度、圧力にすれば良いことは勿論である。

[0041]

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る超臨 界乾燥装置、方法においては、乾燥時にリンス液の表面 50 張力が作用することがないから、乾燥効率を高めること ができ、また、反応室内への水の混入を抑制することができるから、レジストパターンが膨れるのを防止することができ、良好なナノオーダーのパターン(現状10~20nm)の形成を行うことが可能となる。

【0042】また、上記反応室にリンス液等の薬液を導入する薬液供給装置を接続することにより、レジストパターンの乾燥において、パターン倒れもなく良好なパターンを提供することができ、またレジストパターンの膨れを回避し、微細なパターン形成が可能となる。

【0043】また、上記超臨界流体となるべき液体また 10 は超臨界流体を上記反応室の上部から導入し、下部から 排出する構造および方法を用いることにより、より効果 的な置換が行われ乾燥効率が向上する。

【0044】また、上記反応室等を窒素ガスにより洗浄する手段を設けることにより、水分吸着抑制効果が増大する。

【0045】また、上記反応室をテフロンにより内面被 覆することにより、水分の吸着を完全に抑制できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る超臨界乾燥装置の第1の実施の形 20 態を示す構成図である。

【図2】本発明に係る超臨界乾燥装置の第2の実施の形態を示す構成図である。

【図3】本発明に係る超臨界乾燥装置の第3の実施の形態を示す構成図である。

10 【図4】本発明に係る超臨界乾燥装置の第4の実施の形態を示す構成図である。

【図5】本発明の反応室構造を示す図である。

【図6】従来の超臨界乾燥装置を示す図である。

【図7】パターン倒れを示す図である。

【図8】 パターン倒れの原因を示す説明図である。

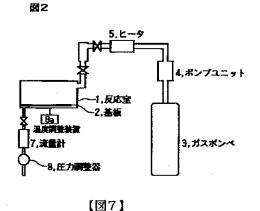
【図9】超臨界二酸化炭素中の水分量と超臨界処理されたレジスト膜の膜厚増加量との関係を示す図である。

【符号の説明】

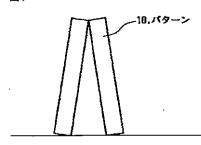
- 10 1 反応室
 - 2 基板
 - 3 ガスボンベ
 - 4 ポンプ
 - 5 ヒータ
 - 6 クーラ
 - 7 流量計
 - 8 圧力調整器
 - 8a 温度調整装置
 - 9 薬液供給装置
-) 10 パターン
 - 11 リンス液
 - 12 曲げ力
 - 13 空気
 - 14 細孔板

図4

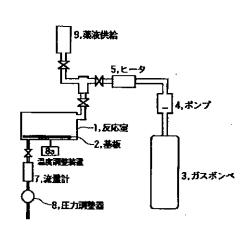
【図2】



27



【図4】



【図1】 【図3】 **5** 1 図3 -1.反応室 2.基板 [8a] 温度調整装置 1,反応室 3, ガスポンベ 7,流量計 **注度调整装置** 7,法量計 3,ガスボンベ -8,圧力測整器 (a) 8.压力调整器 9.薬液供給 --1**,反応室** --2**,基板** -1.反応室 3,ガスボンベ Ba 温度調整装置 8,圧力調整器 7,流量計 **(P)** 3、ガスボンベ 8.圧力調整器 **(b)**

